Ueber eine Erscheinung von Multirotation bei Rohrzuckeruranylkomplexsalzen.

Ueber die Abhängigkeit der Rotationsdispersion des Weinsäurediaethylesters vom Lösungsmittel.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Franz Rothgiesser
aus Hamburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 23. Februar 1910.

107

Referenten:

Prof. Dr. **Nernst.**
Prof. Dr. **Gabriel.**

Druck von Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 29.

Dem Andenken meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0113

Vorwort.

Die Lehre von dem Drehungsvermögen der optisch-aktiven Körper ist zwar ein verhältnismäßig junger Zweig der chemischen Gesamtwissenschaften, aber ihre Literatur hat schon einen sehr großen Umfang angenommen. Das liegt begründet in der Vielseitigkeit der chemischen und physikalischen Momente, welche das Drehungsvermögen beeinflussen, und die man erst nach und nach kennen lernte. Die Konzentration, die Temperatur, die Lichtart, das Lösungsmittel und die Zeit, die Einwirkung aller dieser Komponenten muß berücksichtigt werden, wenn ein Einblick in das auch jetzt noch sehr rätselhafte Wesen des optischen Drehungsvermögens erlangt werden soll.

Von diesen Faktoren sind manche weniger, manche genauer untersucht. Der Einfluß der Konzentration ist sehr genau von den verschiedensten Forschern studiert worden[1]. Auch der Einfluß der Lichtart und der Temperatur ist sehr oft und an einigen Beispielen sehr eingehend erforscht worden (Literatur s. den zusammenfassenden Vortrag Waldens Ber. Bd. 38 S. 345)[2].

---

1. Landolt, Liebigs Ann. Bd. 189 S. 311 (1877); Tollens, Ber. Bd. X 1403 (1877); Tollens, Ber. Bd. XVII 1757 (1884); Purdie und Schüler, Jour. o. ch. soc. Bd. 63 S. 22; Purdie und Schüler, Jour. o. ch. soc. Bd. 67 S. 631; Freundlich, Ann. ch. et phys. (7) Bd. 4 S. 252; Hein, Inaug. Diss. Berlin; Landolt, Das optische Drehungsverm. II. Aufl. S. 172 ff.

2. Großmann und Pötter, Zeitschrift f. phys. Chem. Bd. 56 S. 577; Großmann und Wienecke, Zeitschrift f. phys. Chem. Bd. 54 S. 385.

Weniger Beachtung hat man bisher der Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens von der Zeit und von den Lösungsmitteln geschenkt. Diese beiden Faktoren sind zwar häufig nur von untergeordneter Bedeutung, weil ihr Einfluß sehr gering ist. In manchen Fällen jedoch können wir eine sehr starke Aenderung des Drehungsvermögens mit der Zeit beobachten, eine Erscheinung, die man Multirotation oder Mutarotation genannt hat. Ein sehr charakteristisches Beispiel für Multirotation: „Die Einwirkung von Uranylsalz und Natronlauge auf das Drehungsvermögen von Rohrzucker“ wurde in der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht. Ueber diesen Gegenstand sind bisher nur wenige kurze Angaben veröffentlicht worden[1].

Im zweiten Teil der Arbeit soll ein Beitrag zu der Frage geliefert werden, inwiefern das Lösungsmittel das Drehungsvermögen gesättigter organischer Verbindungen beeinflußt. Es wurde daher die Abhängigkeit des Drehungsvermögens des Weinsäurediäthylesters von der Natur des Lösungsmittels erforscht. Diese Untersuchungen versprachen einen Aufschluß über die oft aufgestellte Vermutung, daß sich labile Assoziationsprodukte zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel bilden.

---

1. Großmann, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Zuckerind. Bd. 55 S. 1058. 1905.

Versuchsanordnung.

Bei sämtlichen Messungen der optischen Drehung in der vorliegenden Arbeit wurde der Polarisationsapparat von Landolt angewandt, der eine Modifikation des Lippschen Apparates darstellt[1]. Als Beleuchtungsmittel diente eine offene Nernstprojektionslampe, welche seit kurzem die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft in sehr praktischer Form herstellt. Der Glühkörper wurde von einem horizontal liegenden Metallzylinder umschlossen, der an einem Ende eine runde Oeffnung zum Austritt des Lichtbündels trägt. Um den Polarisationsapparat vor der übergroßen Hitze zu schützen, wurden zwei möglichst klare Glimmerplatten zwischen dem Metallzylinder und der Linse des Polarisationsapparates angebracht; um alles fremde Licht von dem Apparat fernzuhalten, wurde derselbe von der Lampe durch einen schwarzen Schirm getrennt, der eine größere Oeffnung zur Beleuchtung der Linse und eine kleinere zur Beleuchtung der Skala besaß.

Da im zweiten Teil der Arbeit auch die Rotationsdispersion studiert wurde, so kam es darauf an, eine bequeme Apparatur zur Erzeugung des gefärbten Lichts zu erhalten. Die älteren Methoden zur Bestimmung der Rotationsdispersion erfordern einen für den Chemiker ziemlich kom-

1. Landolt, l. c. S. 321.

plizierten Apparat, da stets die Verbindung eines Polarimeters mit einem Spektrometer nötig ist. Ich bediente mich der Strahlenfilter, wie sie zuerst von Landolt vorgeschlagen wurden[1]. Als Gefäße für die Absorptionsflüssigkeiten dienten Glasröhren mit daraufgepaßten geschliffenen Deckgläschen. Die Röhren sind in Messing gefaßt und können direkt an den Apparat geschraubt werden[2]. Die Absorptionsflüssigkeiten wurden teils nach den Angaben Landolts[3], teils nach den Angaben Winthers[4] hergestellt, da letztere sich haltbarer erwiesen. In der folgenden Aufstellung sind die Zusammensetzungen der Farbenfilter nebst ihren optischen Schwerpunkten vereinigt:

Farbe	Dicke der Schicht in mm	Wässerige Lösungen von	g. Subst. in 100 ccm Lösung	Opt. Schwerpunkt i. $\mu\mu$
Rot	20	Kristallviolett 5 B. O.	0,002	656
	20	Victoriagelb	0,250	
Gelb	20	Kaliumbichromat	6,000	589
Grün	20	Kupferchlorid $CuCl_2 + 2aq$	60,00	533
	20	Victoriagelb	0,25	
Hellblau	20	Doppelgrün S. F.	0,02	488
	20	Kupfersulf. $CuSO_4 + 5aq$	15,00	
Blau	20	Kristallviolett 5 B. O.	0,0025	465,5
	20	Kupferchlorid $CuCl_2 + 2aq$	25,0	

1. Landolt, l. c. S. 387.
2. Loeb, Inaug. Diss. Münster i. W. 1908.
3. Landolt, l. c. S. 390.
4. Winther, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 41 S. 167. 1902.

Als Behälter für die zu untersuchenden Flüssigkeiten kamen nur die sogenannten Patentröhren zur Anwendung. Dieselben unterscheiden sich dadurch von den gewöhnlichen Polarisationsröhren, daß ein vollständiges Auffüllen der Flüssigkeit nicht erforderlich ist. Hierdurch wird das lästige Ueberlaufen von Flüssigkeiten, das besonders bei stark ätzenden Lösungen unangenehm und für die Metallteile der Röhre sehr nachteilig ist, vermieden. Die entstehende Luftblase ist durch eine Erweiterung am Ende der Röhre im Bereiche des Gesichtsfeldes nicht wahrnehmbar. Fast durchweg wurde ein Rohr von 1dcm Länge benutzt; nur wenn hiervon abgewichen wurde, ist dies in den Tabellen besonders vermerkt. In diesen Tabellen bedeutet α die direkt gefundenen Drehungswinkel, $[\alpha]$ die entsprechende spezifische Drehung.

Die angegebenen Werte können keine physikalische Genauigkeit beanspruchen, denn die Ablesungen wurden im ersten Teil dadurch erschwert, daß sie, weil es sich um Multirotation handelte, sehr schnell gemacht werden mußten; im zweiten Teil war es besonders der ständige Wechsel der Lichtarten, welcher die Augen mehr anstrengte, und das Arbeiten erschwerte. Die Messungen wurden aber stets wiederholt und im allgemeinen die Mittelwerte genommen.

Ueber eine Erscheinung von Multirotation bei Rohrzuckeruranylkomplexsalzen.

Von Walden[1] wurde in den Uranylsalzen ein vorzügliches Mittel entdeckt, um die Gegenwart kleiner Mengen Aepfelsäure, deren analytische Bestimmung schwierig ist, mit Sicherheit durch die enorme Verstärkung der optischen Aktivität zu erkennen.

Im Anschluß hieran hat Großmann[2] die Einwirkung alkalischer Uranylsalzlösungen auf das Drehungsvermögen der Zucker studiert. Hierbei zeigte sich, daß der Rohrzucker unter allen untersuchten Zuckern eine Ausnahmestellung einnimmt. Die Einwirkung von alkalischem Uranylsalz geht bei diesem in einer langsam verlaufenden Reaktion vor sich, deren Fortschreiten sich an einer allmählichen Drehungsänderung verfolgen läßt. Derartige Fälle von mit der Zeit verlaufender Reaktionen, die man auf optischem Wege bequem verfolgen kann, sind wenig bekannt. Die Inversion des Rohrzuckers ist kein analoger Vorgang, denn die hier vor sich gehende Spaltung in Glucose und Fructose läßt sich nicht wieder rückgängig machen, während die Rohrzuckeruranylkomplexe durch Ansäuern wieder in das Anfangsstadium zurückzuführen sind. Gewisse Aehnlichkeit mit dem vorliegenden Fall zeigt die Lactonbildung bei verschiedenen Oxysäuren[3].

Auf Veranlassung von Großmann wurde in vorliegender Arbeit diese Erscheinung von Multirotation, die in der oben

---

1. Walden, Ber. Bd. 30 S. 2889 (1897).
2. Großmann, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Zuckerind. Bd. 55 S. 1058 (1905).
3. Landolt, l. c. S. 245.

erwähnten Arbeit nur kurz gestreift worden war, einer systematischen Durchforschung unterzogen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden die Versuchsbedingungen in folgender Weise möglichst vielseitig gestaltet. Zuerst wurde bei konstantem Verhältnis der Mengen von Rohrzucker und Uranylnitrat die Menge der Natronlauge variiert. Dann wurde auch die Menge des Uranylsalzes vergrößert, bis das Maximum erreicht war, was sich daran zeigte, daß weitere Mengen alkalischer Uranylsalze durch die betreffende Rohrzuckermenge nicht mehr in Lösung gehalten wurden. Schließlich wurden alle Versuche in drei verschiedenen Konzentrationen wiederholt, da sich zeigte, daß auch die Verdünnung von erheblichem Einfluß, sowohl auf den Endpunkt, wie auf den zeitlichen Fortschritt der Reaktion ist.

Die Arbeitsweise, die bei allen Untersuchungen angewandt wurde, war folgende: In ein 20 ccm-Kölbchen wurden der Reihe nach Rohrzucker, Uranylnitrat und Natronlauge, jedes in wässriger Lösung von genau eingestellter Konzentration aus geeichten Büretten einfließen gelassen, und das Kölbchen mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Ein hierbei momentan auftretender Niederschlag ging, solange sich die Mengenverhältnisse der drei Reagentien in gewissen Grenzen hielten, beim Umschütteln wieder in Lösung. Gewöhnlich blieb aber eine ganz geringe Trübung zurück, welche jedoch bereits ausreichte, eine Ablesung der optischen Drehung unmöglich zu machen oder doch sehr zu erschweren. Um die Lösung schnell zu klären, denn es handelte sich darum, möglichst schon nach fünf Minuten eine Ablesung zu bewerkstelligen, wurde sie in eine Zentrifuge gebracht, wie sie für Milchuntersuchungen und ähnliche

Zwecke gebräuchlich ist. Nach ein bis zwei Minuten war die Trübung vollständig beseitigt. Die jetzt völlig klare Lösung wurde in die oben beschriebenen Patentröhren übergefüllt, und war damit für die polarimetrische Untersuchung fertig. Sämtliche alkalische Uranylzuckerlösungen sind intensiv goldgelb gefärbt, während die saure Lösung nur die hell-gelbgrüne Färbung der Uranylsalze zeigt.

Die Resultate der nach dem oben entworfenen Plane angestellten Versuche sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Von den drei Reagentien waren folgende Lösungen hergestellt worden:

Lösung I 1000 ccm enthielten 90 g Rohrzucker: $^1/_4$ n
Lösung II 1000 ccm enthielten 201,4 g Uranylnitrat: $^2/_5$ n
Lösung III 1000 ccm enthielten 120 g Natronlauge: 3 n.

Ueber jeder Versuchsreihe sind die angewandten Mengen dieser Lösungen in ccm vermerkt.

(Nur bei den Versuchen, in denen die Konzentration des Rohrzuckers $^1/_{80}$ normal war, kam die 2 dcm-Röhre zur Anwendung.)

Tabelle I.

Konz. Rohrz.:	5 Mol. Rrz.: 2 Mol. Ur. n.; 15 Mol. N. l.						5 Mol. Rrz.: 2 Mol. Ur. n.: $22^1/_2$ M. N. l.						5 M. Rrz.: 2 M. Ur. n.; 30 M. N. l.						5 M. R.: 2 M. U.: 45 M. N.	
	$^1/_{20}$		$^1/_{40}$		$^1/_{80}$ n		$^1/_{20}$		$^1/_{40}$		$^1/_{80}$ n		$^1/_{20}$		$^1/_{40}$		$^1/_{80}$ n		$^1/_{20}$ n	
	4/1,1 ccm		2/1,1 ccm		1 1,1 ccm		4/1,2 ccm		2/1,2/3 ccm		1/1,4/3 ccm		4/1,2 ccm		2/1,2/1 ccm		1/1,4/1,2 ccm		4/1,3 ccm	
Zeit	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$
5 M.	1,04	57,7	0,39	43,3	0,35	38,9	1,34	74,4	0,69	76,7	0,50	55,6	1,44	80,0	0,68	75,6	+ 0,40	+ 44,4	1,47	81,7
10	0,92	51,1	0,33	36,7	0,24	26,7	1,31	72,8	0,65	72,2	0,40	44,4	1,42	78,9	0,50	55,6	+ 0,22	+ 24,4	1,50	83,3
15	0,86	47,8	0,28	31,1	0,18	20,0	1,29	71,7	0,62	68,9	0,35	38,9	1,41	78,3	0,42	46,7	+ 0,10	+ 11,1	1,53	85,0
20	0,82	45,5	0,25	27,8			1,25	69,4	0,58	64,4					0,38	42,2	+ 0,04	+ 4,4		
30	0,75	41,7	0,22	24,4	0,14	15,6	1,20	66,6	0,52	57,8	0,28	31,1	1,37	76,1	0,33	36,7	0,00	0,0	1,53	85,0
40	0,71	39,4	0,20	22,2			1,16	64,5	0,47	52,2					0,30	33,3	— 0,04	— 4,4		
50	0,69	38,3	0,18	20,0			1,13	63,0	0,43	47,8					0,29	32,2	— 0,06	— 6,7		
60	0,67	37,2	0,17	18,9	0,11	12,2	1,11	61,8	0,41	45,6	0,20	22,2	1,32	73,3	0,29	32,2	— 0,07	— 7,8	1,49	82,8
$1^1/_2$ St.	0,64	35,5	0,15	16,7			1,05	58,3	0,39	43,3							— 0,09	— 10,0		
2	0,61	34,0	0,13	14,4	0,10	11,1	1,01	56,0	0,38	42,2	0,17	18,9	1,32	73,3	0,28	31,1	— 0,10	— 11,1	1,49	82,8
3	0,60	33,3	0,12	13,3			0,99	55,0	0,37	41,1										
24	0,59	32,8	0,12	13,3	0,10	11,1	0,98	54,4	0,37	41,1	0,17	18,9	1,32	73,3	0,28	31,1	— 0,10	— 11,1	1,49	82,8

Tabelle II.

Konz. Rohrz.: / Zeit	5 Mol. Rrz.: 4 Mol. Ur. n.: 30 Mol. N. l.						5 Mol. Rrz.: 4 Mol. Ur. n.: 45 Mol. N. l.						5 M. Rrz.: 4 M. Ur. n.: 60 M. N. l.						5 M. R.: 4 M. U.: 90 M. N.	
	1/20 4/2/2 ccm		1/40 2 1 1 ccm		1/80 n 1 1/2 1/2 1/2 ccm		1/20 4 2/3 ccm		1/40 2/1 1/2 ccm		1/80 n 1 1/2 3/4 ccm		1/20 4/2/4 ccm		1/40 2/1/2 ccm		1/80 n 1 1/2 1/1 ccm		1/20 4/2.6 ccm	
	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$
5 M.	1,37	76,1	+ 0,38	+ 42,2	+ 0,20	+ 22,2	1,87	103,9	0,86	95,6	+ 0,33	+ 36,7	1,86	103,3	0,76	84,4	0,65	72,2	2,12	117,8
10	1,25	69,5	+ 0,26	+ 28,9	+ 0,04	+ 4,4	1,89	105,0	0,79	87,8	+ 0,15	+ 17,8	1,80	100,0	0,65	72,2	0,44	48,9	2,15	119,4
15	1,10	61,1	+ 0,18	+ 20,0	— 0,02	— 2,2	1,80	100,0	0,72	80,0	+ 0,01	+ 7,8	1,78	98,9	0,58	64,4	0,28	31,1	2,17	120,6
20	1,00	55,5	+ 0,12	+ 13,3	— 0,06	— 6,7	1,76	97,8	0,68	72,2	0,00	0,0			0,53	58,9	0,20	22,2		
30	0,85	47,2	+ 0,07	+ 7,8	— 0,11	— 12,2	1,69	93,9	0,53	58,9	— 0,08	— 8,9	1,74	96,7	0,46	51,1	0,12	13,3	2,14	118,8
40	0,74	41,1	+ 0,04	+ 4,4	— 0,16	— 17,8	1,63	90,5	0,48	53,3	— 0,11	— 12,2			0,40	44,4	0,09	10,0		
50	0,66	36,7	+ 0,02	+ 2,2	— 0,19	— 21,1	1,59	88,3	0,44	48,9	— 0,12	— 13,3			0,35	38,9	0,07	7,8		
60	0,61	33,9	+ 0,01	+ 1,1	— 0,21	— 23,3	1,56	86,7	0,40	44,4	— 0,12	— 13,3	1,71	95,0	0,31	34,4	0,05	5,6	2,13	118,3
1 1/2 St.	0,51	28,3	— 0,01	— 1,1	— 0,22	— 24,4	1,49	82,8	0,35	38,9					0,24	26,7	0,02	2,2		
2	0,40	22,2	— 0,02	— 2,2	— 0,23	— 25,6	1'44	79,4	0,33	36,7			1,70	94,4	0,21	23,3	0,00	0,0	2,13	118,3
3	0,33	18,3	— 0,03	— 3,3			1,36	75,5	0,32	35,6										
24	0,30	16,7	— 0,03	— 3,3	— 0,25	— 27,8	1,30	72,2	0,29	32,2	— 0,12	— 13,3	1,70	94,4	0,20	22,2	0,00	0,0	2,13	118,3

Tabelle III.

Konz. Rohrz.: / Zeit	5 Mol. Rrz.: 6 Mol. Ur. n.: 45 Mol. N. l.						5 Mol. Rrz. : 6 Mol. Ur. n. : 67½ Mol. N. l.						5 Mol. Rrz. : 6 Mol. Ur. n. : 90 Mol. N. l.						5MR.:6M. Ur.:135M. N. l.	
	4/3/3 ccm		2·3/2/3/2 ccm		1·3/4·3/4 ccm		4·3/4·1/2 ccm		2·3/2/2·1/4 ccm		1·3/4/1·1/8 ccm		4·3/6 ccm		2·3/2/3 ccm		1·3/4/3/2 ccm		4·3/9 ccm	
	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$
5 M.	1,43	79,4	0,32	35,6	0,20	22,2	1,86	103,3	0,99	110,0	0,28	31,1	2,22	123,3	1,09	121,1	0,39	+ 43,3	1,94	107,8
10	1,10	66,6	0,09	10,0	0,00	0,0	1,80	100,0	0,81	90,0	0,08	8,9	2,15	119,4	0,98	108,9	0,26	28,9	2,00	111,1
15	1,04	57,8	— 0,05	— 5,6	— 0,15	— 16,7	1,76	79,8	0,65	72,2	— 0,04	— 4,4	2,04	116,1	0,93	103,3	0,16	17,8	2,03	112,8
20	0,92	51,1	— 0,12	— 13,3	— 0,23	— 25,6	1,70	94,4	0,53	58,9	— 0,12	— 13,3	2,07	115,0	0,90	100,0	0,10	11,1		
30	0,70	38,9	— 0,22	— 24,4	— 0,33	— 36,6	1,60	88,9	0,32	35,6	— 0,20	— 22,2	2,04	113,4	0,85	94,4	— 0,00	— 0,0	2,02	112,2
40	0,53	29,4	— 0,28	— 31,1	— 0,38	— 42,2	1,51	83,9	0,15	16,7	— 0,26	— 28,9			0,78	87,8	— 0,09	— 10,0		
50	0,42	23,3	— 0,32	— 35,6	— 0,41	— 45,6	1,41	79,5	0,06	6,7	— 0,30	— 33,3			0,73	81,1	— 0,14	— 15,6		
60	0,34	18,9	— 0,35	— 38,9	— 0,42	— 46,7	1,31	76,1	0,00	0,0	— 0,33	— 36,7	1,97	109,5	0,69	76,7	— 0,19	— 21,6		
1½ St.	0.16	8,9	— 0,41	— 45,6	— 0,45	— 50,0	1,29	71,8	— 0,08	— 8,9	— 0,38	— 42,2	1,90	106,1			— 0,23	— 25,6	2,00	111,1
2	0,02	1,1	— 0,45	— 50,0	— 0,46	— 51,1	1,21	67,2	— 0,12	— 13,3	— 0,41	— 45,6	1,84	102,2	0,57	63,3	— 0,27	— 30,0		
3	— 0,05	— 2,8	— 0,48	— 53,3			1,08	60,0	— 0,14	— 15,5	— 0,45	— 50,0	1,77	98,3					1,99	110,6
4																				
24	— 0,10	— 5,5	— 0,50	— 55,6	— 0,46	— 51,1	0,93	51,8	— 0,16	— 17,8	— 0,50	— 55,6	1,69	93,9	0,43	47,8	— 0,35	— 38,9	1,99	110,6

Tabelle IV.

Konz. Rohrz.: / Zeit	5 Mol. Rrz.: 8 Mol. Ur. n.: 60 Mol. N. l.						5 Mol. Rrz. : 8 Mol. Ur. n. : 90 Mol. N. l.						5 Mol. Rrz. : 8 Mol. Ur. n. : 120 Mol. N. l.						5MR.:8M. Ur.:150M. N. l.	
	1/20 4 4 4 ccm		1/40 2 2/2 ccm		1/80 n. 1 1 1 ccm		1/20 4/4/6 ccm		1/40 4/2/3 ccm		1/80 n. 1 1 3/2 ccm		1/20 4/4/8 ccm		1/40 2 2/4 ccm		1/80 n. 1 1 2 ccm		1/20 n. 4/4/12 ccm	
	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$
5 M.	1,36	75,5	0,32	35,6	0,06	17,8	1,59	88,5	0,60	66,6	+ 0,12	+ 13,3	1,62	90,6	0,60	66,7	0,40	44,4	2,01	111,7
10	1,02	56,7	0,16	17,8	— 0,08	— 8,9	1,52	84,5	0,45	50,0	— 0,08	— 8,9	1,59	88,3	0,50	55,6	0,24	26,7	2,12	112,2
15	0,72	40,0	0,05	5,6	— 0,23	— 25,6	1,46	81,1	0,34	37,8	— 0,23	— 25,6	1,57	87,2	0,42	46,7	0,12	13,3	2,03	112,8
20	0,50	27,8	0,00	0,0	— 0,34	— 37,8	1,42	79,0	0,26	28,9	— 0,32	— 35,6			0,37	41,1	0,04	4,4		
30	0,36	20,0	— 0,17	— 18,9	— 0,47	— 52,2	1,36	75,5	0,17	18,9	— 0,45	— 50,0	1,52	84,4	0,30	33,3	— 0,08	— 8,9	2,03	112,8
40	0,22	12,0	— 0,28	— 31,1	— 0,56	— 62,2	1,30	72,2	0,10	11,1	— 0,52	— 57,8			0,23	25,6	— 0,18	— 20,0		
50	0,00	0,0	— 0,36	— 40,0	— 0,63	— 70,0	1,24	68,9	0,04	4,4	— 0,56	— 62,2			0,17	18,9	— 0,26	— 28,9		
60	— 0,17	— 9,4	— 0,40	— 44,4	— 0,68	— 75,6	1,19	66,0	— 0,01	— 1,1	— 0,59	— 65,5	1,48	82,2	0,12	13,3	— 0,32	— 35,6	2,02	112,3
1 1/2 St.	— 0,38	— 21,1	— 0,49	— 54,4	— 0,72	— 80,0	1,05	58,3	— 0,11	— 12,2	— 0,65	— 72,2			0,2	2,2	— 0,45	— 50,0		
2	— 0,50	— 27,8	— 0,56	— 62,2	— 0,75	— 83,3	0,93	51,7	— 0,18	— 20,0	— 0,69	— 76,7	1,44	80,0	— 0,6	— 6,7	— 0,52	— 57,8		
3	— 0,65	— 36,1	— 0,59	— 65,6	— 0,79	— 87,8	0,82	45,6	— 0,27	— 30,0	— 0,74	— 82,2			— 0,15	— 16,7	— 0,56	— 62,2		
4	— 0,79	— 43,9					0,74	41,1												
5	— 0,90	— 50,0																		
24	— 1,10	— 61,1	— 0,82	— 91,1	— 0,90	— 100,0	+ 0,50	+ 27,8	— 0,40	— 44,4	— 0,81	— 90,0	1,33	73,9	— 0,27	— 30,0	— 0,66	— 73,3	trübe	

Tabelle V.

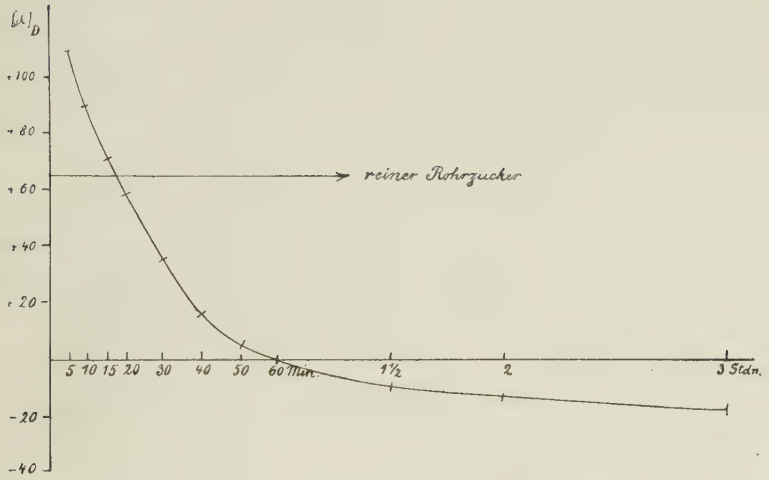
Konz.: Rohrz.: Zeit	5 Mol. Rrz.: 10 Mol. Ur. n.: 75 Mol. N. l.						5 Mol. Rrz.: 10 Mol. Ur. n.: 112½ Mol. N. l.						5 Mol. Rrz.: 10 Mol. Ur. n.: 150 Mol. N. l.					
	4/5/5 ccm $^{1}/_{20}$		2/2½/2½ ccm $^{1}/_{40}$		1/1¼/1¼ ccm $^{1}/_{80}$ n.		4/5/7½ ccm $^{1}/_{20}$		2/2½/3¾ ccm $^{1}/_{40}$		1/1¼/1⅞ ccm $^{1}/_{80}$ n.		4/5/10 ccm $^{1}/_{20}$		2/2½/5 ccm $^{1}/_{40}$		1/1¼/2½ ccm $^{1}/_{80}$ n.	
	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$	α	$[\alpha]_D$
5 M.	0,90	50,0	0,28	31,1	0,00	0,00	1,53	85,0	0,80	88,9	0,20	22,2	1,60	88,9	0,52	57,8	0,38	42,2
10	0,74	41,1	0,03	3,3	— 0,20	— 22,2	1,45	80,6	0,64	71,1	0,00	0,0	1,70	94,4	0,48	53,3	0,21	23,3
15	0,65	36,1	— 0,15	— 16,7	— 0,34	— 35,6	1,40	77,8	0,52	57,8	— 0,13	— 14,4	1,63	90,6	0,41	45,6	0,12	13,3
20	0,54	30,0	— 0,24	— 26,7	— 0,44	— 48,9	1,36	75,6	0,44	48,9	— 0,22	— 24,4	1,62	90,0	0,37	41,1	0,05	5,6
30	0,37	20,6	— 0,39	— 43,3	— 0,60	— 66,7	1,29	71,8	0,35	38,9	— 0,38	— 42,2	1,60	88,9	0,32	35,6	— 0,06	— 6,7
40	0,24	13,3	— 0,51	— 56,7	— 0,72	— 80,0	1,24	68,9	0,27	30,0	— 0,50	— 55,6	1,60	88,9	0,28	31,1	— 0,15	— 16,7
50	0,12	6,7	— 0,59	— 65,6	— 0,80	— 88,9	1,21	67,2	0,19	21,1	— 0,60	— 66,7	1,59	88,3	0,25	27,8	— 0,23	— 25,6
60	+ 0,00	0,0	— 0,65	— 72,2	— 0,86	— 95,6	1,19	66,1	0,12	13,3	— 0,67	— 74,4	1,59	88,3	0,23	25,6	— 0,29	— 32,2
1½ St.	— 0,29	— 16,1	— 0,80	— 88,9	— 0,95	—105,6	1,12	62,2	— 0,04	— 4,4	— 0,81	— 90,0	1,57	87,2	0,15	17,8	— 0,43	— 47,8
2	— 0,50	— 27,8	— 0,88	— 97,8	— 1,02	—113,3	1,07	59,4	— 0,17	— 18,9	— 0,90	—100,0	1,57	87,2	0,08	8,9	— 0,54	— 60,0
3	— 0,75	— 41,8	— 0,97	—107,8			0,99	55,0	— 0,30	— 33,3					— 0,02	— 2,2	— 0,63	— 70,0
4	— 0,92	— 51,1													— 0,10	— 11,1	— 0,70	— 77,8
5	— 1,04	— 57,8																
6	— 1,12	— 62,2																
24	— 1,28	— 71,1	— 1,05	116,7	— 1,14	—126,7	0,80	44,4	— 0,42	— 46,7	— 1,06	—117,8	trübe		— 0,27	— 30,0	— 0,83	— 92,2

Wenn dieses anscheinend verwirrende Zahlenmaterial einer kritischen Besprechung unterzogen werden soll, so geht man am besten von einem Versuch aus, der nach jeder Richtung hin eine mittlere Stellung einnimmt.

Die folgende Zahlenreihe gibt nur die spezifischen Drehungen des Rohrzuckers wieder, wie sie aus den aufeinanderfolgenden Ablesungen berechnet wurden.

Das Verhältnis der drei Reagentien war bei diesem Versuche:

5 Mol. Rohrzucker	zu	6 Mol. Uranylnitrat	zu	$67^1/_2$ Mol. Natronlauge
Zeit			$[\alpha]_D$	
5 Min.			+	110
10 „			+	90
15 „			+	72,2
20 „			+	58,9
30 „			+	35,6
40 „			+	16,7
50 „			+	6,7
60 „				0
$1^1/_2$ Std.			—	8,9
2 „			—	13,3
3 „			—	15,5
24 „			—	17,8



Die spezifische Drehung des reinen Rohrzuckers beträgt + 66,6. Bei Zusatz von alkalischer Uranylsalzlösung tritt also momentan oder wenigstens sehr schnell eine ziemlich erhebliche Drehungszunahme ein; dann nimmt die Drehung stetig ab, fällt bald unter den Wert des reinen Rohrzuckers und schließlich tritt sogar eine Drehungsumkehrung auf.

Vergleicht man mit dieser Zeitkurve die übrigen Versuchsergebnisse, so sieht man, daß die anfängliche Drehungszunahme häufig ausbleibt, während die allmähliche Drehungsabnahme fast durchweg eintritt und zuweilen bedeutend weiter fortschreitet. Vergleiche Tabelle V, wo die Linksdrehung schließlich den Wert von:

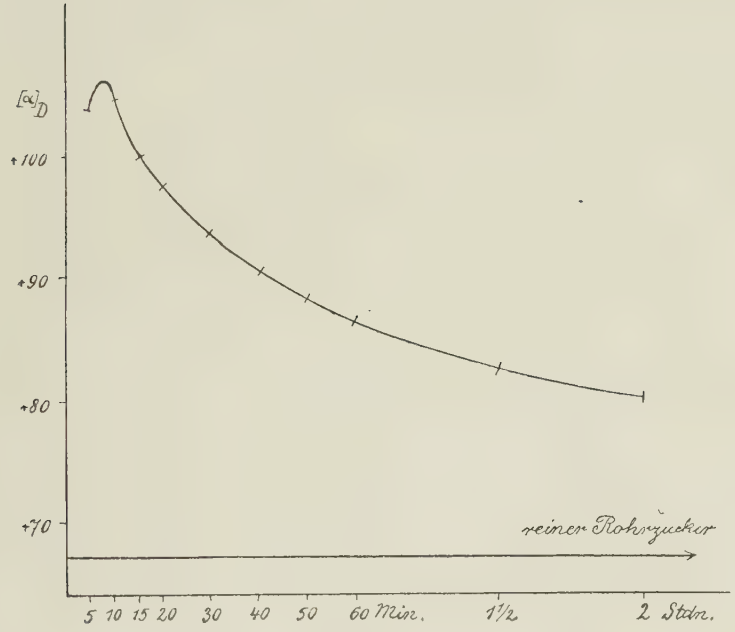
$$[\alpha]_D = -126{,}7$$

erreicht.

Daraus jedoch, daß die Drehungszunahme in den Beobachtungen nicht immer sichtbar wird, dürfen wir noch nicht ohne weiteres schließen, daß sie überhaupt nicht auftritt; denn da die erste Messung immer erst nach fünf Minuten stattfinden konnte, kann die Tabelle keinen Aufschluß darüber geben, was innerhalb der ersten fünf Minuten vorgeht. Vielleicht tritt auch die Drehungszunahme nicht momentan ein, denn bei einigen Versuchen erkennt man ein schwach ausgeprägtes Maximum der Zeitkurve, z. B. bei folgendem Versuche:

Das Verhältnis der drei Reagentien war bei diesem Versuche:

5 Mol. Rohrzucker	zu	4 Mol. Uranylnitrat	zu	45 Mol. Natronlauge
Zeit				$[\alpha]_D$
5 Min.				103,9
10 „				105
15 „				100
20 „				97,8
30 „				93,9
40 „				90,5
50 „				88,3
60 „				86,7
$1^1/_2$ Std.				82,8
2 „				79,4
3 „				75,5
24 „				72,2



Hier zeigt sich dagegen von der oben als Normalform hingestellten Reihe eine andere Abweichung, denn hier schreitet die Drehungsabnahme überhaupt nicht bis zu Werten fort, die unter dem Wert der spezifischen Drehung des reinen Rohrzuckers liegen. Dieser Fall wiederholt sich nur selten im Verlauf der übrigen Versuche. Er tritt nur dann ein, wenn die Lösung ziemlich konzentriert ist, und wenn vor allem auch ein sehr beträchtlicher Ueberschuß von Natronlauge angewandt wurde.

Die Verdünnung wirkt überhaupt beschleunigend auf die Reaktion und verstärkend auf die Drehungsabnahme ein,

wie sich an den folgenden nebeneinandergestellten Beispielen zeigt:

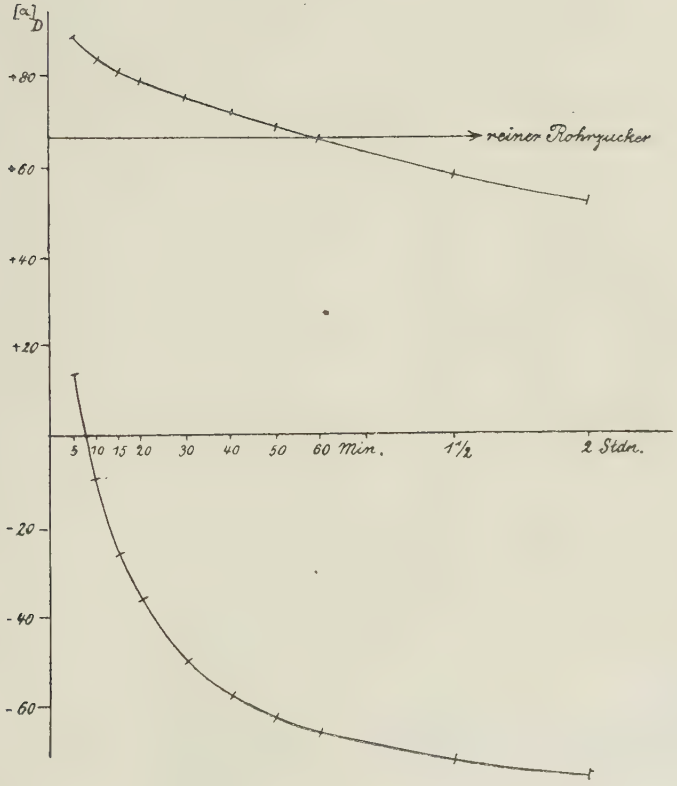
Das Verhältnis der drei Reagentien war bei diesem Versuche:

5 Mol. Rohrzucker	zu	8 Mol. Uranylnitrat	zu	90 Mol. Natronlauge
Zeit		$[\alpha]_D$		$[\alpha]_D$
5 Min.		88,5		+ 13,3
10 „		84,5		— 8,9
15 „		81,1		— 25,6
20 „		79,0		— 35,6
30 „		75,5		— 50,0
40 „		72,2		— 57,8
50 „		68,9		— 62,2
60 „		66,0		— 65,5
$1^1/_2$ Std.		58,3		— 72,2
2 „		51,7		— 76,7
3 „		45,6		— 82,2
4 „		41,1		—
24 „		27,8		— 90,0

Lösung I ist für Rohrzucker $^1/_{20}$ norm.
Lösung II ist für Rohrzucker $^1/_{80}$ norm.
(Siehe Zeichnung S. 23.)

Bei Lösung I zeigt sich auch wie langsam die Reaktion zuweilen fortschreitet, denn nach vier Stunden war die spezifische Drehung noch erheblich von dem Endwert entfernt. Noch auffallender tritt dies in Tabelle V Versuch 1 hervor, die letzten Werte sind hier:

3	Std.	— 41,8
4	„	— 51,1
5	„	— 57,8
6	„	— 62,2
24	„	— 71,1
48	„	— 71,1



Bei diesem und einigen anderen Versuchen wurde nach 48 Stunden die Drehung noch einmal kontrolliert, es zeigte sich aber keine weitere Abnahme mehr. Die Reaktion ist also nach 24 Stunden stets beendet.

Zusammengefaßt zeigen also die zahlreichen Versuche, die den Tabellen zugrunde liegen, Folgendes:

> Bleibt das Verhältnis zwischen Uranylsalz und Natronlauge, sowie die Konzentration des Rohrzuckers ungeändert, so bewirkt eine Variation des Verhältnisses vom Zucker zu Uranylsalz eine Aenderung der Multirotation in dem Sinne, daß bei größerem Gehalte an Uranylsalz sowohl die anfängliche Drehungszunahme, wie auch die schließliche Drehungsabnahme größer wird.

Folgende drei aus dem Material der Versuche herausgenommenen Tabellen illustrieren obige Behauptung:

5 M. : 2 M. : 22½ M.			5 M. : 6 M. : 67½ M.			5 M. : 10 M. : 112½ M.		
Rz.	Urn.	Natrl.	Rz.	Urn.	Natrl.	Rz.	Urn.	Natrl.
Zeit			$[\alpha]_D$			$[\alpha]_D$		
5 Min.			76,7		+ 110,0			+ 88,9
10 „			72,2		+ 90,0			+ 71,1
15 „			68,9		+ 72,2			+ 57,8
20 „			64,4		+ 58,9			+ 48,9
30 „			57,8		+ 35,6			+ 38,9
40 „			52,2		+ 16,7			+ 30,0
50 „			47,8		+ 6,7			+ 21,1
60 „			45,6		+ 0,0			+ 13,3
1½ Std.			43,3		— 8,9			— 4,4
2 „			42,2		— 13,3			— 18,9
3 „			41,1		— 15,5			— 33,3
24 „			41,1		— 17,8			— 46,7

2 M.	:	22½ M.	=	6 M.	:	67½ M.	=	10 M.	:	112½ M.
Urn.		Nl.		Urn.		Nl.		Urn.		Nl.

Bei der dritten Reihe kann man annehmen, daß innerhalb der ersten fünf Minuten ein bedeutend höherer Wert erreicht wurde, so daß die oben gefolgerte Behauptung nicht verletzt wird. In einigen wenigen Fällen muß man jedoch diese Behauptung fallen lassen, wie nachstehende Versuchsreihen zeigen:

5 M. : 6 M. : 90 M.			5 M. : 8 M. : 120 M.			5 M. : 10 M. : 150 M.		
Rz.	Urn.	Natrl.	Rz.	Urn.	Natrl.	Rz.	Urn.	Natrl.
Zeit								
5 Min.			123,3			90,0		88,9
10 „			119,4			88,3		94,4
15 „			116,1			87,2		90,6
30 „			113,4			84,4		88,9
1 Std.			109,5			82,2		88,3
2 „			102,2			80,0		87,2
24 „			93,9			73,9		trübe

6 M. Urn. : 90 M. Nl. = 8 M. Urn. : 120 M. Nl. = 10 M. Urn. : 150 M. Nl.

Derartige Fälle sind jedoch selten und können daher als Ausnahmen aufgefaßt werden.

Bleibt das Verhältnis zwischen Rohrzucker und Uranylsalz konstant und ändert sich nur der Gehalt an Natronlauge, so gilt fast ausnahmslos die Regel:

Eine Verstärkung der Alkalität bedingt ein Größerwerden der anfänglichen Drehungszunahme, dagegen ein Kleinerwerden der schließlichen Drehungsabnahme. Die Wirkung der Natronlauge ist in konzentrierten Lösungen bedeutend stärker.

Zwei Serien von Versuchen ergaben folgende in nachstehender Tabelle wiedergegebene Multirotation: in den ersten drei Versuchen war die Lösung für Rohrzucker $^1/_{20}$ norm., in den letzten drei $^1/_{80}$ norm.

Das Verhältnis der drei Reagentien war bei diesen Versuchen:

Konz. 1/20 norm. Zeit	5 Mol. Rohrzucker zu 8 Mol. Uranylnitrat zu 60 Mol. Natrl.,	zu 90 Mol. Natrl.,	zu 120 Mol. Natrl.
5 Min.	+ 75,5	88,5	90,0
10 „	+ 56,7	84,5	88,3
15 „	+ 40,0	81,1	87,2
20 „	+ 27,8	79,0	—
30 „	+ 20,0	75,5	84,4
40 „	+ 12,0	72,2	—
50 „	0,0	68,9	—
60 „	— 9,4	66,0	82,2
$1^1/_2$ Std.	— 21,1	58,3	—
2 „	— 27,8	51,7	80,0
3 „	— 36,1	45,6	—
24 „	— 61,1	27,8	73,0

Konz. 1/80 norm. Zeit	5 Mol. Rohrzucker zu 8 Mol. Uranylnitrat zu 60 Mol. Natrl.,	zu 90 Mol. Natrl.,	zu 120 Mol. Natrl.
5 Min.	+ 17,8	+ 13,3	+ 44,4
10 „	— 8,9	— 8,9	+ 26,7
15 „	— 25,6	— 25,6	+ 13,3
20 „	— 37,8	— 35,6	+ 4,4
30 „	— 52,2	— 50,0	— 8,9
40 „	— 62,2	— 57,0	— 20,0
50 „	— 70,0	— 62,2	— 28,9
60 „	— 75,6	— 65,5	— 35,6
$1^1/_2$ Std.	— 80,0	— 72,2	— 50,0
2 „	— 83,3	— 76,6	— 57,8
3 „	— 87,8	— 82,2	— 62,2
24 „	— 100,0	— 90,0	— 73,3

Diese Gegenüberstellung zeigt deutlich, wieviel geringer der Einfluß der Natronlauge bei verdünnter Lösung ist. Bei konzentrierter Lösung verschwindet infolge der verstärkten Alkalität die Multirotation nahezu vollständig. Noch weiter ist die Multirotation in folgendem Versuch zurückgedrängt.

Das Verhältnis der drei Reagentien war bei diesem Versuch:

5 Mol. Rohrzucker zu 6 Mol. Uranylnitrat zu 135 Mol. Natronlauge Zeit	Konzentration $^1/_{20}$ norm.
5 Min.	107,8
10 „	111,1
15 „	112,8
30 „	112,2
1 Std.	111,1
2 „	110,6
24 „	110,6

Ueber den Einfluß der Konzentration ist bereits oben gesagt worden, daß Verdünnung beschleunigte Multirotation und bedeutend weiter fortschreitende Drehungsabnahme bewirkt. Diese Regel bestätigt sich überall, wie man ohne weiteres aus den Tabellen sieht.

Ein besonders prägnantes Beispiel stellen die drei nachfolgenden Versuche dar:

Das Verhältnis der drei Reagentien war bei diesem Versuch:

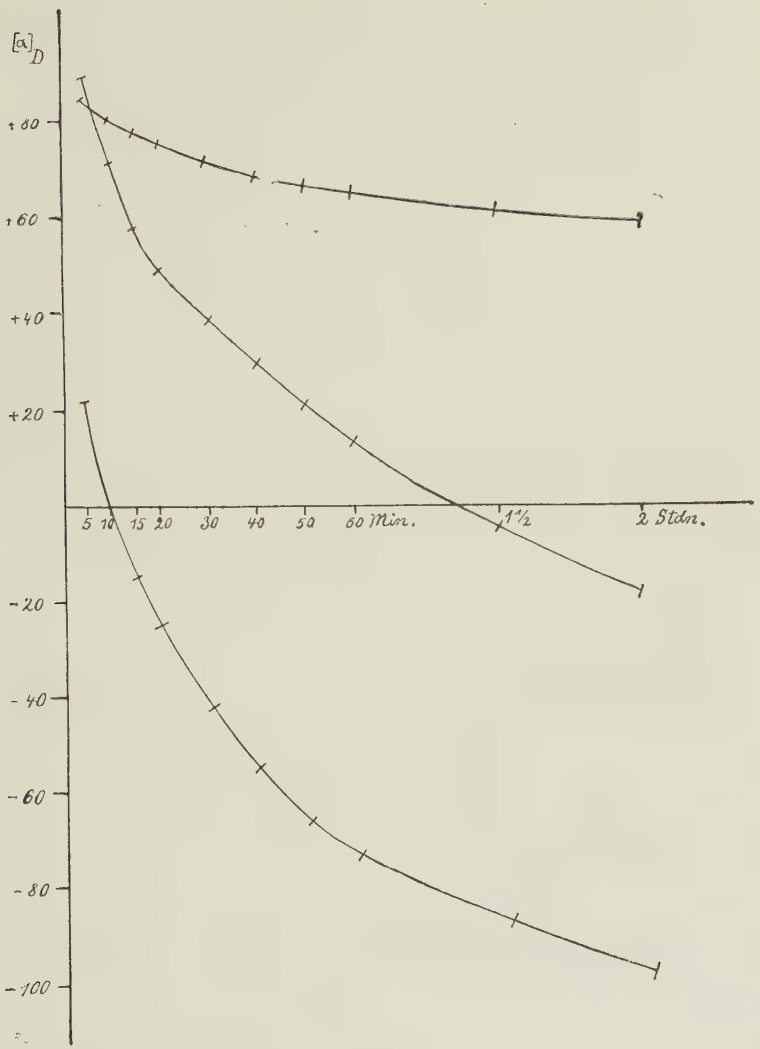
	5 Mol. Rohrzucker	zu	10 Mol. Uranylnitrat	zu	$112^1/_2$ Mol. Natronlauge
Zeit	Konzentration:		$^1/_{20}$ norm.		$^1/_{40}$ norm.	$^1/_{80}$ norm.
5 Min.			85,0		+ 88,9	+ 22,2
10 „			80,6		+ 71,1	+ 0,0
15 „			77,8		+ 57,8	— 14,4
20 „			75,6		+ 48,9	— 24,4
30 „			71,8		+ 38,9	— 42,2
40 „			68,9		+ 30,0	— 55,6
50 „			67,2		+ 21,1	— 66,7
60 „			66,1		+ 13,3	— 74,4
$1^1/_2$ Std.			62,2		— 4,4	— 90,0
2 „			59,4		— 18,9	— 100,0
3 „			55,0		— 33,3	—
24 „			44,4		— 46,7	— 117,8

Siehe die dazugehörigen Kurven auf der folgenden Seite.

* * *

Welcher Art wird die Reaktion sein, die diese interessanten Erscheinungen von Multirotation hervorruft?

Soviel geht aus den abgelesenen Daten hervor: es handelt sich bei der Einwirkung von alkalischer Uranyl-



salzlösung auf Rohrzucker um mindestens zwei gleichzeitig verlaufende Reaktionen, die nach einiger Zeit zu einem Gleichgewichtszustand führen; denn die anfängliche

Drehungszunahme und die spätere Drehungsabnahme können unmöglich die Folgen von ein und derselben Reaktion sein. Wenn man die oben herausgefundenen Regelmäßigkeiten bei Verstärkung der Alkalität und Aenderung der Konzentration betrachtet, möchte man zu der Ansicht neigen, daß es sich bei der Drehungsabnahme um eine hydrolytische Dissociation handelt. Folgende Hypothese würde die ganzen Erscheinungen recht gut erklären:

Bei der Einwirkung von Uranylsalz und überschüssiger Natronlauge auf Rohrzucker tritt der Komplex-UrO_2.ONa anstelle des Wasserstoffs einer oder mehrerer der alkoholischen Hydroxylgruppen des Rohrzuckers (wahrscheinlich werden zwei Hydroxylgruppen in Reaktion treten, denn 1 Mol. Rohrzucker löst nicht gut mehr als 2 Mol. Uranyl).

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{20}O_9(OH_2$$

$$\begin{aligned} C_{12}H_{20}O_9(OH)_2 + 2UrO_2(NO_3)_2 + 8NaOH \\ = C_{12}H_{20}O_9(OH)_3 + 2UrO_2(OH)_2 + 4NaNO_3 + 4NaOH \\ = C_{12}H_{20}O_9(OH)_2 + 2UrO_2(ONa)_2 + 4NaNO_3 + 4H_2O \\ = C_{12}H_{20}O_9(O.UrO_2.ONa)_2 + 4NaNO_3 + 4H_2O + 2NaOH \end{aligned}$$

Diese Reaktion geht sehr schnell vor sich und das hierbei entstehende komplexe Salz $C_{12}H_{20}O_9(O.UrO_2ONa)_2$ bewirkt die plötzliche Drehungszunahme. Sobald dies Komplexsalz entstanden ist, tritt eine hydrolytische Spaltung desselben ein nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{20}O_9(O.UrO_2.ONa)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons C_{12}H_{20}O_9(O.UrO_2.OH)_2 + 2NaOH$$

Diese Hydrolyse geht langsam vor sich und ist somit die Ur-

sache für die immer weiter fortschreitende Drehungsabnahme, indem wir annehmen, daß das komplexe Salz $C_{12}H_{20}O_9(O.UrO_2.OH)_2$ stark links dreht. Die Hydrolyse erreicht schließlich einen Gleichgewichtszustand. Dieses Gleichgewicht wird nach der rechten Seite verschoben, wenn wir die Menge des Wassers vermehren. Verdünnung muß also eine Verstärkung der Drehungsabnahme bewirken; die Versuche bestätigen dies. Steigert man dagegen die Menge der überschüssigen Natronlauge, so wird das Gleichgewicht nach links verschoben. Das stark rechts drehende Komplexsalz $C_{12}H_{20}O_9(O.UrO_2.ONa)_2$ drängt die Drehungsabnahme stark zurück; auch dies bestätigen die Versuche. In verdünnter Lösung geht außerdem jede Hydrolyse bekanntlich viel schneller vor sich; dies erklärt die beschleunigte Multirotation in verdünnten Lösungen.

Eine theoretische Berechnung der Multirotation ist mir nicht gelungen, die Rechnung kompliziert sich zu sehr dadurch, daß man die spezifische Drehung der beiden Komplexsalze nicht konstant voraussetzen darf. Außerdem ist nicht mit Sicherheit zu bestimmen, ob bei einigen Molekeln nicht vielleicht mehr als zwei Hydroxylgruppen angegriffen werden, während andere Moleküle unangegriffen bleiben. Es wäre von Interesse, wenn eine ähnliche Erscheinung von Multirotation bei einem möglichst einfachen aktiven Körper gefunden würde. Dann wird die theoretische Berechnung vielleicht glücken.

Ueber die Abhängigkeit der Rotationsdispersion des Weinsäurediaethylesters vom Lösungsmittel.

Von mehreren Forschern sind in den letzten 25 Jahren Versuche über den Einfluß indifferenter Lösungsmittel auf die Größe des optischen Drehungsvermögens ein und desselben Körpers angestellt worden[1]. Die meisten beschränken sich jedoch auf wenige wahllos herausgegriffene Fälle, sodaß man mit Walden[2] sagen kann: „Dieses schier unerschöpfliche Gebiet ist bisher polarimetrisch nur ganz vereinzelt, und zum Teil an ungenügenden Objekten bearbeitet worden."

Vor allen ist in den seltensten Fällen der Einfluß der Temperatur und der Lichtart in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden, ja selbst die Rolle der Konzentration findet man vielfach stark vernachlässigt. Der erste, der den Einfluß der Temperatur und der Lichtart eingehender berücksichtigt hat, ist Winther[3]. Er bestimmt die Größe des Drehungsvermögens der verschiedenen Ester der Weinsäure; jedoch ist die Anzahl der Lösungsmittel, die verwendet werden, zu gering, um allgemeine Schlußfolgerungen zu rechtfertigen. Später hat dann Patterson sehr ausführliche Versuche mit dem Weinsäurediäthylester angestellt. In seinen experimentell bewundernswerten Arbeiten bestimmt

---

1. Thomson, Journ. für prakt. Chem. (2) 32, 213 (1885); 34, 79 (1886); Schneider, Lieb. Ann. Bd. 207 S. 261 (1881); Schwebel, Ber. Bd. 15 S. 2850 (1882); Freundler, Ann. Chim. Phys. (7) Bd. 4 S. 256 (1895); J. Hein, Inaug. Diss. Berlin 1896.
2. Walden, Ber. Bd. 38 S. 345 (1905).
3. Winther, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 41 S. 170, Bd. 45 S. 355.

er den Einfluß von mehr als 30 verschiedenen Lösungsmitteln auf die Größe des Drehungsvermögens von Diäthyltartrat[1]. Die Versuche werden bei jedem Lösungsmittel in verschiedenen Konzentrationen wiederholt und auch dem Einfluß der Temperatur wird stets Rechnung getragen. Leider bestimmt er nie den Einfluß der Lichtarten und doch behauptet gerade Walden[2]: „Die Rotationsdispersion scheint eine Eigenschaft zu sein, welche besonders prägnant die Wirkung der Natur der Radikale und Elemente am assymmetrischen Kohlenstoffatom veranschaulicht."

Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit die Rotationsdispersion des Weinsäurediäthylesters in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln bestimmt. Die Arbeit ist ganz unabhängig von den ähnlichen Arbeiten Pattersons entstanden, denn die Messungen waren schon begonnen, als die letzten Arbeiten Pattersons herauskamen. Um eine möglichst große Anzahl von Lösungsmitteln zu untersuchen, wurde in diesem Falle auf die Bestimmung des Einflusses der Temperatur verzichtet. Die Ablesungen wurden alle bei 20° C. vorgenommen.

Bei der Wahl der Lösungsmittel waren folgende Gesichtspunkte maßgebend: zuerst kamen mehrere homologe Reihen bildende Flüssigkeiten in Anwendung, z. B. wurde die Untersuchung vorgenommen in sämtlichen flüssigen Chlorderivaten des Methans, des Aethans und des Aethylens; in verschiedenen aliphatischen Alkoholen: Methyl-, Aethyl- und iso-Butyl-Alkohol; in Benzol und einigen Homologen

1. Patterson, Jour. o. ch. soc. Bd. 79 SS. 167, 477 (1901); Bd. 81 S. 1097 (1902); Bd. 87 S. 313 (1905); Bd. 90 S. 1839 (1907); Bd. 93 SS. 355, 936, 1836 (1908); Bd. 95 S. 321 (1909).

2. l. c. S. 370.

desselben wie Toluol und meta-Xylol. Andererseits wurde der Einfluß der einzelnen Radikale studiert, indem Lösungsmittel mit gleichem Kern aber verschiedenen Substituenten aneinander gereiht wurden, z. B. Chlor-, Brom- und Jodbenzol, oder auch die verschiedenen Substitutionsprodukte des Toluol wie: Benzylchlorid, Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoesäure (letztere in Form ihres Aethylesters). Interessante Resultate zeigte auch ein Vergleich von Anilin mit Dimethylanilin. Schließlich wurden einige sonst als Lösungsmittel wenig verwandte organische Flüssigkeiten untersucht wie: Zimtaldehyd, Pyridin, Chinolin und Furfurol. Bei jedem Lösungsmittel wurden folgende drei Konzentrationen hergestellt: 30 g, 15 g und 6 g in 100 ccm.

Die Arbeitsweise war folgende: in das abgewogene Meßkölbchen von 10 ccm wurde aus einer Bürette $2^1/_2$ ccm, $1^1/_4$ ccm, $^1/_2$ ccm des schwerflüssigen Esters fließen gelassen. Da das spezifische Gewicht des Weinsäurediäthylesters ziemlich genau 1,2 beträgt, befanden sich in dem Kölbchen dann annähernd 3 g, 1,5 g, 0,6 g des Esters. Durch eine zweite Wägung des gefüllten Kölbchens wurde die genaue Menge bestimmt, welcher Wert natürlich bei der Berechnung der spezifischen Drehung nur in Betracht kam. Das Kölbchen wurde dann mit den betreffenden Lösungsmitteln bis zur Marke aufgefüllt und in eine 1 dcm Patentröhre übergefüllt. Zur Erzeugung des farbigen Lichts dienten die oben beschriebenen Strahlenfilter.

Die am Schlusse wiedergegebenen Tabellen enthalten die abgelesenen Winkel und die daraus berechneten spezifischen Drehungen für Weinsäurediäthylester. Darin sind auch

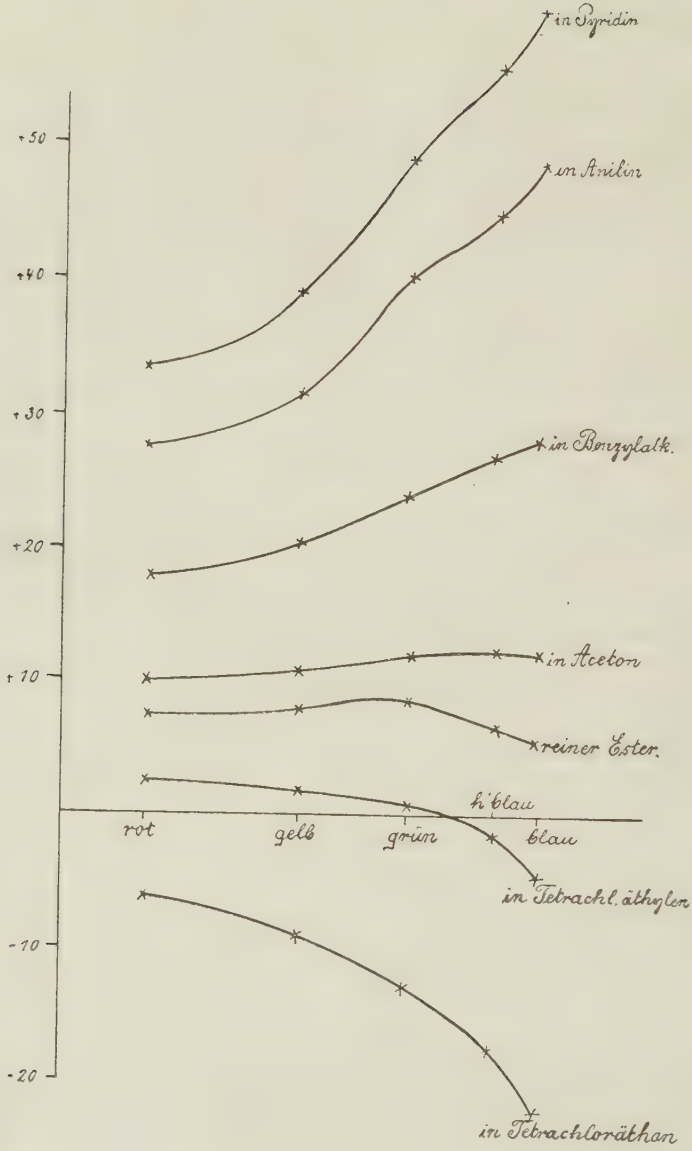
die Wägungen, die zur Abmessung des Esters nötig waren, wiedergegeben.

Aus den Tabellen geht hervor, daß der Einfluß des Lösungsmittels auf die Größe des Drehungsvermögens des Weinsäurediäthylesters ganz enorm ist. Im Rot erhöht sich dasselbe in Pyridinlösung auf den fünffachen Betrag, wie beim reinen Ester. In verschiedenen anderen Lösungsmitteln fällt der Wert der spezifischen Drehung weit unter Null, es tritt also Drehungsumkehrung ein. Im Blau ist die Einwirkung des Lösungsmittels noch größer. Die Rotationsdispersion scheint, wie beim reinen Ester, auch in den meisten Lösungen anormal zu sein.

Um gleichzeitig den Einfluß der Lichtart und des Lösungsmittels zu zeigen, seien hier die Dispersionskurven von reinem Ester, sowie von seinen Lösungen in Tetrachloräthan, in Tetrachloräthylen, in Aceton, in Benzylalkohol, in Anilin und in Pyridin wiedergegeben.

Spezifische Drehung.

Lösungsmittel	Rot	Gelb	Grün	H. Blau	Blau
Reiner Ester	+ 6,96	+ 7,29	+ 7,50	+ 6,60	+ 5,67
Tetrachloräthan	— 6,29	— 8,93	— 13,14	— 17,37	— 22,33
Tetrachloräthylen	+ 2,71	+ 1,93	+ 0,58	— 1,42	— 4,43
Aceton	+ 9,77	+ 10,77	+ 11,60	+ 11,93	+ 11,60
Benzylalkohol	+ 17,8	+ 20,2	+ 24,2	+ 26,6	+ 27,4
Anilin	+ 27,5	+ 31,2	+ 40,2	+ 44,5	+ 48,3
Pyridin	+ 33,4	+ 38,7	+ 49,0	+ 55,8	+ 60,5


in Pyridin
in Anilin
in Benzylalk.
in Aceton
reiner Ester.
hi blau
in Tetrachl. äthylen
in Tetrachloräthan
+50
+40
+30
+20
+10
-10
-20
rot
gelb
grün
blau

Die Konzentration des Esters betrug in allen Fällen 30 g in 100 ccm. Aus diesen Beispielen sieht man, daß in Lösungen, wo sich eine starke Zunahme der Rechtsdrehung zeigt, die Dispersionskurve steigend wird, bei sehr geschwächter resp. bei Linksdrehung wird die Dispersionskurve fallend. Bei Lösungen mit wenig vom reinen Ester abweichender spezifischer Drehung zeigt die Dispersionskurve, wie auch bei diesem selbst, ein Maximum, das im Gelb, Grün oder Hellblau liegen kann. Beim reinen Ester liegt das Maximum der Drehung im Grün. Die mehrfach gebogene Form, die besonders bei der Dispersionskurve von Anilin hervortritt, ist wahrscheinlich nicht die Folge von Versuchsfehlern, sondern eine Folge der anormalen Rotationsdispersion.

Nach dem Vorhergehenden könnte man vermuten, daß die Dispersionskurve, die im Rot an einer bestimmten Stelle ansetzt, einen genau vorgeschriebenen Verlauf nehmen muß. Die Dispersion ist jedoch durch die Größe der Drehungsabweichung nur in gewisser Annäherung mitbestimmt. Zuweilen wird der Wechsel des Lösungsmittels oder auch nur die Aenderung der Konzentration eine Verschiebung der Dispersion bewirken, während die Größe des Drehungsvermögens nahezu dieselbe bleibt. Ein Beispiel für den letzteren Fall liefert die Xylollösung.

Farbe	15 g [α]	30 g [α]	in 100 ccm
Rot	+ 3,54	+ 4,15	
Gelb	+ 3,32	+ 3,83	
Grün	+ 1,33	+ 1,66	

Farbe	15 g	30 g	in 100 ccm
H. Blau	— 1,00	— 1,33	
Blau	— 2,00	— 2,49	

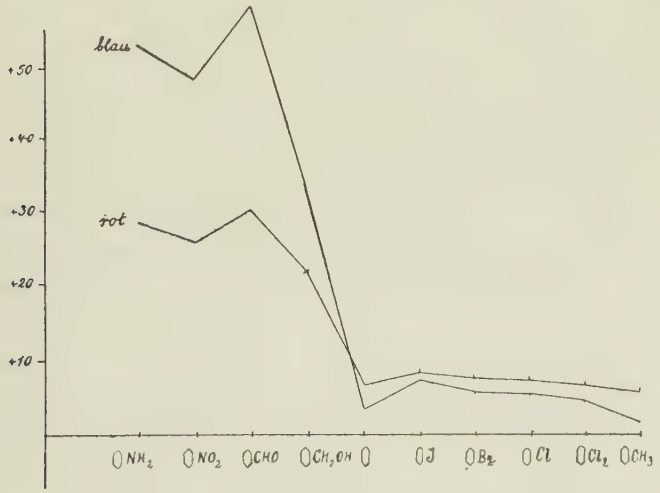
Vergleiche auch die Lösung in Aethylidenchlorid.

Die mit den Chlorderivaten des Methans, Aethans und Aethylens erhaltenen Drehungswinkel sind in Tabelle I—II vereinigt; es zeigt sich hier, daß der Eintritt eines Chloratoms in das Lösungsmittel die spezifische Drehung des Esters herabdrückt, so daß im allgemeinen bald negative Werte erreicht werden. Anfänglich bewirkt jedes neu eintretende Chloratom eine weitere Abnahme der spezifischen Drehung, jedoch bewirken die Perchloride wieder eine bedeutende Zunahme derselben. Vgl. Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorathylen. In der Reihe der Aethanderivate wird das Minimum bereits im Tetrachloräthan erreicht, denn im Pentachloräthan zeigt der Ester bereits eine durch den Nullpunkt gehende Dispersionskurve. Leider ist das Perchloräthan fest, so daß sich der Wert der spezifischen Drehung des Esters hierin nicht ermitteln läßt; höchstwahrscheinlich jedoch wird die Dispersionskurve hier wieder ganz ins positive Gebiet rücken. Vielleicht lassen sich später an der Hand von Versuchen bei höherer Temperatur diese Werte extrapolieren.

Auf jeden Fall zeigen die drei untersuchten homologen Substitutionsreihen denselben Verlauf der Drehungsänderung. Anfangs bewirkt jede neue Substitution eines Wasserstoffatoms durch Chlor eine weitere Abnahme der spezifischen Drehung des gelösten Esters. Bei einer bestimmten Anzahl von Chloratomen erreicht diese ein Minimum, denn von

nun an bewirkt weitergehende Substitution wieder Drehungszunahme.

Der Zweck der folgenden Figur ist, ein übersichtliches Bild der Einwirkung verschiedener Radikale des Lösungsmittels auf die Größe der spezifischen Drehung des Esters zu entwerfen. Es sind jedesmal die im roten und blauen Licht gefundenen Werte eingetragen. Es wurden die Zahlen genommen, die die Konzentration 15 g in 100 ccm ergibt.



Man erkennt: Amido- und Nitrogruppen bewirken eine kolossale Zunahme der spezifischen Drehung. Ebenso die Aldehydgruppe, der Einfluß der Alkoholgruppe ist schon bedeutend geringer; Jod, Brom und Chlor bewirken in einfacher Substitution keine große Veränderung, bei weiterer Substitution beginnt das Chlor seine verringernde Wirkung auf die Größe der spezifischen Drehung auszuüben. Die gleiche Wirkung, aber in verstärktem Maße zeigt die Methylgruppe im Toluol und Xylol. In besonders starkem Maße

tritt diese Wirkung der Methylgruppe beim Dimethylanilin hervor. In der folgenden Tabelle sind die Werte der spezifischen Drehung in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung nebeneinandergestellt. Die Konzentration ist 15 g in 100 ccm.

Farbe	Anilin	Dimethylanilin
Rot	28,7	+ 4,55
Gelb	35,0	+ 4,21
Grün	43,0	+ 3,40
Hellblau	49,3	+ 1,36
Blau	53,5	— 0,48

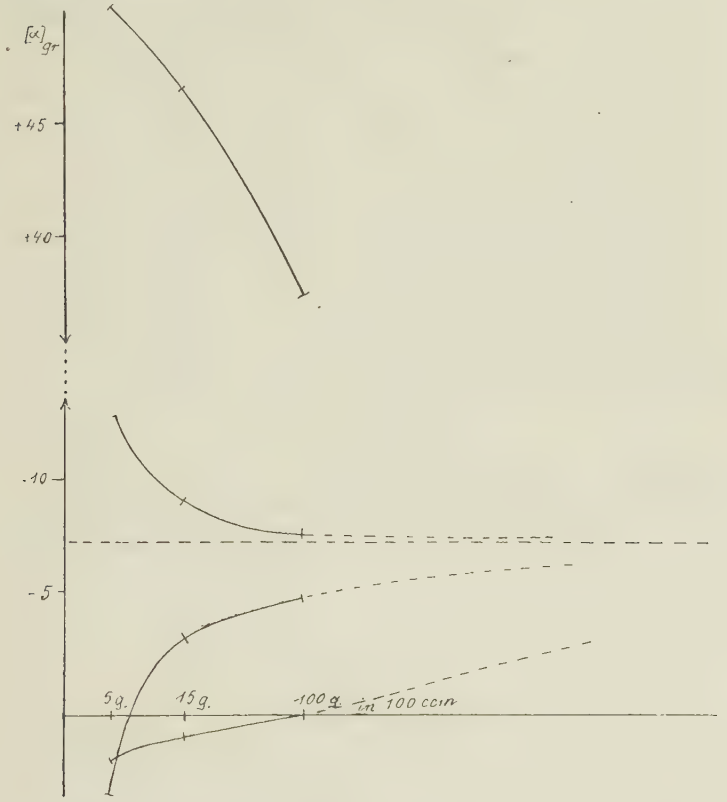
Das reine Benzol wirkt wenig auf die Größe des Drehungsvermögens ein.

Von großem Interesse wäre es gewesen, die Einwirkung einiger flüssiger Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe zu studieren, aber die mit Pentan und Amylen angestellten Versuche blieben ergebnislos, da der Ester sich in diesen Flüssigkeiten nicht löste.

Man kann sich nach den ausgeführten Versuchen jetzt mit einiger Wahrscheinlichkeit im voraus ein Bild davon machen, wie ein noch nicht studiertes organisches Lösungsmittel auf die spezifische Drehung des Weinsäurediäthylesters einwirken wird, wenn man analysiert, welche Radikale das Lösungsmittel zusammensetzen, und wie diese einzelnen Radikale in den untersuchten Lösungsmitteln die spezifische Drehung beeinflußt haben.

Sehr interessante Erscheinungen findet man, wenn Lösungsmittel und Konzentration beide variiert werden. In jeder Lösung muß der Ester bei ständig wachsender Konzentration schließlich die spezifische Drehung erlangen, die er in reinem Zustande aufweist. Der normale Verlauf der

Konzentrationskurve wäre also der, wie ihn die folgenden Beispiele zeigen:



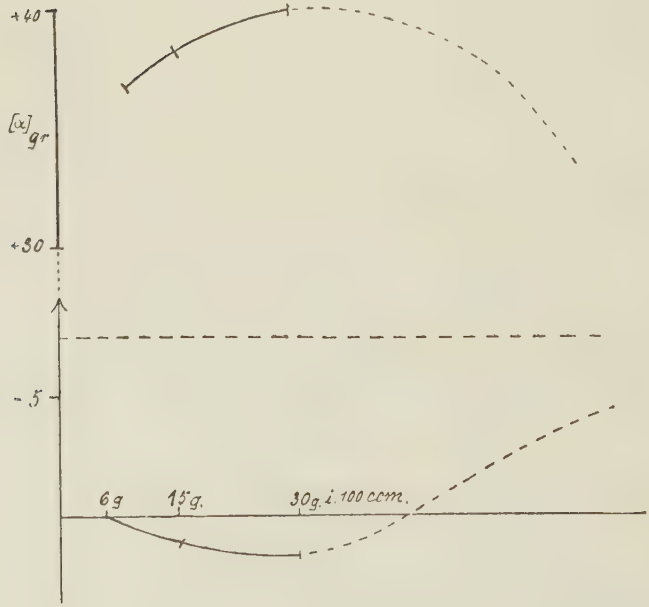
g in 100 ccm	Pentachloraethan	Dimethylanilin	Jodbenzol	Benzaldehyd
		[α] gr		
30	0,00	+ 4,90	7,64	37,4
15	— 0,81	+ 3,40	9,02	46,4
6	— 1,84	— 3,12	12,51	49,8

Bewirkt das Lösungsmittel eine Steigerung der spezifischen Drehung, so fällt die Konzentrationskurve; wird die spezifische Drehung verringert, so muß sie eine steigende

Tendenz zeigen. Einen solchen Verlauf zeigen die Konzentrationskurven der höheren Chlorsubstitutionsprodukte des Aethans, die meisten untersuchten Benzyl- und Phenylverbindungen.

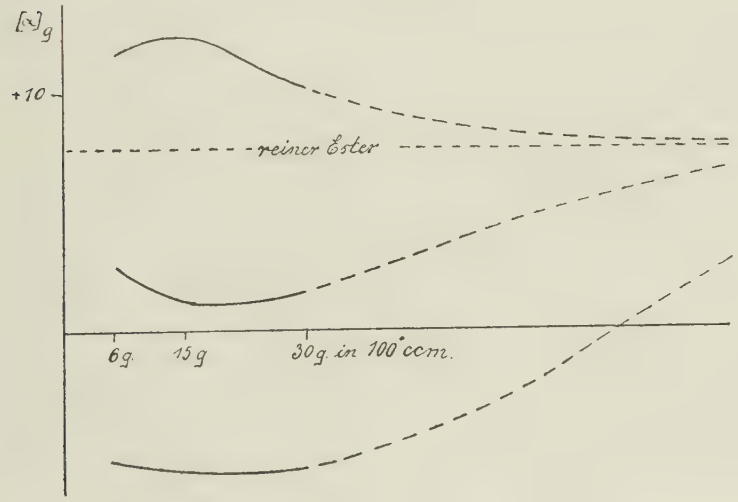
Ein abweichendes Verhalten zeigen die Konzentrationskurven folgender Lösungen:

g in 100 ccm	Chinolin	Tetrachlorkohlenstoff
	$[\alpha]$ gr	$[\alpha]$ gr
30	39,8	— 1,50
15	38,4	— 1,20
6	37,0	0,00



Für das Intervall von 6—30 g in 100 ccm steigt also beim Chinolin die Konzentrationskurve, während sie beim Tetrachlorkohlenstoff fällt; gerade umgekehrt, wie man nach der oben aufgestellten Ueberlegung als den natürlichen Verlauf annehmen sollte. Da jedoch bei stetig wachsender Konzentration die spezifische Drehung auch hier schließlich den Wert des reinen Esters erreichen muß, so müssen wir, wenn wir keinen Sprung in der Kurve annehmen wollen, folgern, daß sie außerhalb des untersuchten Intervalls ein Maximum (bei Chinolin) resp. Minimum (bei Tetrachlorkohlenstoff) erreichen wird, von wo an sie die umgekehrte Tendenz einschlägt. Der gestrichelte Teil der Kurve stellt diesen vermutlichen Verlauf derselben vor.

Bisweilen ist dies Maximum resp. Minimum der Konzentrationskurve im beobachteten Intervalle nachzuweisen, wie folgende Lösungen zeigen:



g in 100 ccm	Aceton	Xylol	Aethylidenchl.
		$[\alpha]$ gr	
30	11,6	2,77	—5,85
15	12,3	1,33	—5,93
6	10,2	1,66	—5,29

Die Resultate aus einigen Lösungen deuten auf eine sehr unregelmäßige Konzentrationskurve hin, vergl. Toluol, Trichloräthylen.

Zum Vergleich mit dem Aethyltartrat wurde die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Natur des Lösungsmittels auch bei einem anderen optisch-aktiven Stoff untersucht. Absichtlich wurde ein Körper gewählt, von dem bekannt war, daß der Einfluß des Lösungsmittels auf sein Drehungsvermögen sehr gering ist, nämlich das Menthol. In den Tabellen am Schlusse sind auch die Resultate dieser Versuche wiedergegeben.

Nur mit einem Teil der Lösungsmittel, die beim Aethyltartrat zur Untersuchung gelangten, wurden die Messungen wiederholt; aber gerade die wurden gewählt, welche vorher die stärkste Aenderung der spezifischen Drehung bewirkt hatten.

Daß der Einfluß des Lösungsmittels beim Menthol ganz gering ist, erkennt man ohne weiteres. Das einzige Lösungsmittel, das eine geringe Depression bewirkt, ist das Anilin ($[\alpha]_D = 38{,}2$). Sonst schwankt der Wert der spezifischen Drehung in gelbem Licht zwischen 42,7 und 47,2, Abweichungen, die in gar keinem Vergleich zu den enormen Schwankungen des Drehungsvermögens stehen, die beim Aethyltartrat beobachtet wurden. Bemerkenswert ist, daß

hier auch die Konzentration sehr geringen Einfluß ausübt, und daß die Rotationsdispersion im allgemeinen normal zu sein scheint.

Wie soll man nach den Resultaten dieser Arbeit sich nun zu der Frage stellen, ob in Fällen, wo der Einfluß des Lösungsmittels so groß ist, wie beim Aethyltartrat, labile Assoziationsprodukte zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel anzunehmen sind?

Wenn man nachforscht, welche Lösungsmittel die spezifische Drehung am stärksten beeinflußt haben, so sieht man, es sind die stickstoffhaltigen Verbindungen, die Aldehyde und Alkohole und die mehrfach substituierten Chlorderivate. Die ersten beiden sind Körperklassen, die zur Bildung von Additionsprodukten zweifelsohne befähigt sind. Die Existenz labiler Additionsprodukte ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, obgleich andererseits der starke Einfluß der Methylgruppen, wie er im Xylol, einem völlig indifferenten Lösungsmittel, hervortritt, sich auch hierdurch kaum erklären läßt.

Ob man, wie Walden[1] dies tut, in den Estern der Weinsäure und ähnlicher Oxysäuren vierwertige Sauerstoffatome annehmen soll, um die Bildung von Additionsprodukten zu erklären, diese Frage ist kaum zu entscheiden, solange das Material der Versuche so unvollständig ist. Ueberhaupt ist die größte Vorsicht geboten, wenn man versuchen will, auf dem Wege über das optische Drehungsvermögen neue Einblicke in das Wesen der Lösung zu erlangen; denn auch das eigentliche Wesen der optischen Aktivität ist noch sehr unaufgeklärt.

1. Walden, Ber. Bd. 38 S. 407 (1905).

Tabelle I.

	g		Aethylenchl.		Aethylidenchl.		Trichl. aeth.		Tetrachl.aeth.		Pentachl.aeth.		Chlorbenz.		Brombenz.		Jodbenz.	
			α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
			30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm					
Acethylenchlorid	2,9519 1,5020 0,5932																	
Athylidenchlorid	2,9970 1,5020 0,5974	rot	— 0,64	— 2,17	— 0,45	— 1,50	— 1,44	— 4,83	— 1,90	— 6,29	+ 0,77	+ 2,57	2,47	8,23	2,10	7,07	2,15	7,14
		gelb	— 1,08	— 3,66	— 0,92	— 3,07	— 1,95	— 6,54	— 2,70	— 8,93	+ 0,40	+ 1,34	2,60	8,67	2,16	7,27	2,25	7,47
		grün	— 1,85	— 6,27	— 1,75	— 5,84	— 3,27	— 10,24	— 3,97	— 13,14	— 0,00	— 0,00	2,85	9,56	2,20	7,40	2,30	7,64
Trichloraethan	2,9837 1,4791 0,6140	h.-blau	— 2,86	— 9,68	— 2,74	— 9,14	— 4,60	— 15,4	— 5,25	— 17,37	— 0,10	— 0,33	2,50	8,33	1,90	6,40	2,05	6,80
		blau	— 3,97	— 13,45	— 3,79	— 12,65	— 5,40	— 18,1	— 6,75	— 22,33	— 0,80	— 2,67	2,25	7,50	1,50	5,05	1,75	5,80
			15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g	
Tetrachloraethan	3,0226 1,4970 0,6070	rot	— 0,26	— 1,40	— 0,20	— 1,33	— 0,72	— 4,87	— 1,05	— 7,01	+ 0,25	+ 1,69	1,12	7,62	1,15	7,78	1,25	8,35
		gelb	— 0,45	— 2,99	— 0,38	— 2,55	— 0,98	— 6,63	— 1,36	— 9,08	+ 0,18	+ 1,22	1,23	8,37	1,18	7,98	1,35	9,02
Pentachloraethan	2,9942 1,4780 0,5973	grün	— 0,95	— 6,32	— 0,89	— 5,93	— 1,65	— 11,16	— 2,00	— 13,35	— 0,81	— 0,81	1,18	8,03	1,20	8,13	1,35	9,02
		h.-blau	— 1,50	— 10,01	— 1,42	— 9,45	— 2,27	— 15,36	— 2,75	— 18,36	— 0,50	— 3,38	1,03	7,01	1,07	7,25	1,30	8,68
		blau	— 2,00	— 13,31	— 1,90	— 12,65	— 2,97	— 20,08	— 3,45	— 23,02	— 0,96	— 6,50	0,85	5,78	0,90	6,10	1,15	7,68
Chlorbenzol	2,96 0 1,4947 0,6047																	
			6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g	
Brombenzol	2,9720 1,4700 0,6022	rot	— 0,08	— 1,33	— 0,06	— 0,99	— 0,40	— 6,52	— 0,60	— 9,88	+ 0,10	+ 1,60	1,04	17,75	0,70	11,90	0,70	11,84
		gelb	— 0,13	— 2,16	— 0,11	— 1,82	— 0,58	— 9,45	— 0,79	— 13,02	+ 0,02	+ 0,34	1,15	19,62	0,75	12,75	0,75	12,69
		grün	— 0,28	— 4,65	— 0,35	— 5,29	— 0,85	— 13,85	— 1,20	— 19,77	— 0,11	— 1,84	1,32	22,52	0,76	12,92	0,74	12,51
Jodbenzol	3,0131 1,4770 0,5856	h.-blau	— 0,51	— 8,98	— 0,60	— 9,92	— 1,14	— 18,57	— 1,59	— 26,20	— 0,30	— 5,02	1,38	23,58	0,76	17,92	0,70	11,84
		blau	— 0,71	— 11,80	— 0,80	— 13,24	— 1,35	— 22,00	— 1,95	— 32,13	— 0,48	— 8,04	1,30	22,20	0,70	11,90	undurchsichtig	

Tabelle II.

	g		Methylenchl.		Chloroform		Tetrachl. Kohl.		Dichl. aethyl.		Trichl. aethyl.		Perchl. aethyl.		Dichlorbenzol		Benzylchlorid	
			α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
Methylenchlorid	3,0030		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm			
	1,5005																	
	0,5995																	
Chloroform	3,0193	rot	− 0,31	− 1,03	− 0,48	− 1,59	+ 0,40	+ 1,32	+ 1,10	+ 3,7	+ 0,08	+ 0,27	+ 0,80	+ 2,71	1,73	5,75	2,00	6,33
	1,4926	gelb	− 0,65	− 2,17	− 0,85	− 2,88	+ 0,15	+ 0,50	+ 1,00	+ 3,3	− 0,20	− 0,67	+ 0,57	+ 1,93	1,78	5,92	2,12	7,07
	0,6002	grün	− 1,58	− 5,27	− 1,71	− 5,66	− 0,45	− 1,49	+ 0,65	+ 2,2	− 0,94	− 3,10	+ 0,17	+ 0,58	1,60	5,32	2,14	7,13
Tetrachlorkohlenstoff	3,0245	h.-blau	− 2,55	− 8,51	− 2,68	− 8,87	− 1,20	− 3,99	− 0,05	− 0,2	− 1,84	− 6,19	− 0,42	− 1,42	1,14	3,79	1,80	6,00
	1,5000	blau	− 3,25	− 10,84	− 3,66	− 12,12	− 2,10	− 6,98	− 0,70	− 2,3	− 2,85	− 9,58	− 1,32	− 4,47	0,79	2,63	1,66	5,53
	0,5904																	
			15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g	
Dichloraethylen	3,0104																	
	1,5277	rot	+ 0,04	+ 0,27	− 0,23	− 1,54	+ 0,22	+ 1,47	+ 1,02	+ 6,68	+ 0,30	+ 2,0	+ 0,50	+ 3,38	1,00	6,82	1,10	7,20
	0,5940	gelb	− 0,12	− 0,98	− 0,43	− 2,88	+ 0,13	+ 0,87	+ 1,13	+ 7,40	+ 0,20	+ 1,37	+ 0,42	+ 2,84	1,15	7,83	1,20	7,85
Trichloraethylen	2,9737	grün	− 0,40	− 1,65	− 0,85	− 5,68	− 0,18	− 1,20	+ 0,91	+ 5,96	+ 0,05	+ 0,34	+ 0,21	+ 1,42	1,02	6,95	1,20	7,85
	1,4639	h.-blau	− 0,93	− 2,27	− 1,35	− 9,03	− 0,58	− 3,81	+ 0,83	+ 5,43	− 0,46	− 3,14	− 0,10	− 0,68	0,88	6,00	0,98	6,41
	0,6155	blau	− 1,34	− 2,97	− 1,89	− 12,64	− 0,95	− 6,33	+ 0,55	+ 3,60	− 1,02	− 6,96	− 0,45	− 3,04	0,72	4,91	0,75	4,90
Perchloraethylen	2,9572																	
	1,4808																	
	0,5968		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g	
Dichlorbenzol	3,0082	rot	+ 0,08	+ 1,33	− 0,08	− 1,33	+ 0,20	+ 3,33	+ 0,36	+ 6,06	− 0,03	− 0,49	+ 0,26	+ 4,36	0,61	10,03	0,45	7,56
	1,4684	gelb	0,00	0,00	− 0,13	− 2,17	+ 0,18	+ 3,05	+ 0,40	+ 6,73	− 0,08	− 1,30	+ 0,26	+ 4,36	0,66	11,13	0,50	8,40
	0,5915	grün	− 0,16	− 2,67	− 0,31	− 5,17	+ 0,00	+ 0,00	+ 0,32	+ 5,39	− 0,27	− 4,39	+ 0,09	+ 1,51	0,66	11,13	0,55	9,25
Benzylchlorid	3,0006	h.-blau	− 0,30	− 5,00	− 0,47	− 7,83	− 0,10	− 1,70	+ 0,28	+ 4,71	− 0,45	− 7,32	− 0,03	− 0,50	0,63	10,62	0,58	9,75
	1,5290	blau	− 0,45	− 7,50	− 0,64	− 10,67	− 0,23	− 3,90	+ 0,18	+ 3,03	− 0,66	− 10,73	− 0,08	− 1,34	0,55	9,28	0,55	9,25
	0,5950																	

Tabelle III.

	g		Anilin		Dimethylanil.		Chinolin		Pyridin		Benzylalk.		Benzaldeh.		Benzols. Aeth.		Zimmtaldeh.	
			α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
Anilin	2,9830 1,4977 0,6072		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm						30 g i. 100 ccm					
Dimethyl-anilin	2,9560 1,4714 0,6084	rot	8,22	27,5	1,63	5,52	8,42	27,7	10,02	33,4	5,35	17,8	7,55	25,6	4,40	14,75	4,00	13,3
		gelb	9,33	31,2	1,65	5,58	9,45	32,2	11,60	38,7	6,05	20,2	8,65	29,7	4,92	16,5	4,50	15,3
		grün	12,00	40,2	1,45	4,90	11,70	39,8	14,70	49,0	7,25	24,2	11,00	37,4	5,75	19,3	5,30	18,0
Chinolin	2,9410 1,4855 0,6075	h.-blau	13,30	44,5	1,00	3,38	12,80	43,5	16,75	55,8	7,97	26,2	12,60	42,8	6,10	20,4	5,75	19,5
		blau	14,40	48,3	0,63	2,13	13,60	46,3	18,15	60,5	8,22	27,4	13,00	44,2	6,30	21,1	—	—
Pyridin	2,9986 1,4978 0,6056		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g	
		rot	4,30	28,7	0,67	4,55	4,00	26,9	5,20	34,7	3,10	22,0	4,55	30,5	2,36	15,7	2,40	16,2
Benzyl-alhohol	2,9890 1,5046 0,6145	gelb	5,15	35,0	0,62	4,21	4,65	31,3	6,15	41,1	3,50	23,3	5,50	36,9	2,97	19,8	2,68	18,0
		grün	6,45	43,1	0,50	3,40	5,70	38,4	7,65	51,1	4,37	29,0	6,90	46,3	3,47	23,1	3,25	21,8
		h.-blau	7,38	49,3	0,20	1,36	6,25	42,1	8,80	58,8	4,86	31,9	7,96	53,4	3,75	25,0	3,45	23,2
Benzaldehyd	2,9443 1,4906 0,5825	blau	8,00	53,5	−0,07	−0,48	6,60	44,5	9,36	62,5	5,00	33,3	8,50	57,0	3,90	26,0	3,50	23,5
			6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g	
Benzols. Aethyl.	2,9850 1,5000 0,5753	rot	1,80	29,7	−0,06	−0,99	1,65	27,2	2,13	35,2	1,70	28,3	1,98	34,6	1,14	19,5	1,12	18,85
		gelb	2,30	35,1	−0,13	−2,14	1,90	31,3	2,46	40,6	1,95	32,4	2,30	39,5	1,29	22,1	1,28	21,55
		grün	2,70	44,5	−0,19	−3,12	2,25	37,0	3,06	50,5	2,35	38,3	2,90	49,8	1,58	27,0	1,50	25,25
Zimmt-aldehyd	2,9417 1,4880 0,5944	h.-blau	3,00	49,4	−0,44	−7,23	2,50	41,2	3,53	58,3	2,65	44,0	3,40	58,4	1,74	29,5	1,62	27,3
		blau	3,16	52,0	−0,65	−10,69	2,63	43,3	3,74	61,8	2,73	45,5	3,57	61,3	1,82	31,1	1,70	28,6

Tabelle IV.

	g		Methylalk.		Aethylalk.		i. Buthylalk.		Aceton		Benzol		Toluol		m-Xylol		Furfurol	
Methyl-	2,9737		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
alkohol	1,4965		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm				30 g i. 100 ccm		30 g i. 100 ccm			
	0,6040																	
Aethyl-	3,0185	rot	2,75	9,18	2,15	7,13	1,70	5,65	2,95	9,77	2,10	7,03	1,30	4,33	1,26	4,21	10,00	33,4
alkohol	1,4690	gelb	3,11	10,05	2,30	7,62	1,80	5,98	3,25	10,77	2,25	7,53	1,24	4,13	1,24	4,14	11,70	39,1
	0,5970	grün	3,38	11,3	2,36	7,82	1,48	4,95	3,50	11,60	2,15	7,19	0,90	3,00	0,83	2,77	15,35	51,3
i. Butyl-	3,0058	h.-blau	3,45	11,5	2,32	7,35	1,15	3,82	3,60	11,93	1,80	6,02	0,33	1,10	0,26	0,87	17,65	59,0
alkohol	1,4643	blau	3,40	11,35	1,88	6,23	0,95	3,16	3,50	11,60	1,40	4,68	0,15	0,50	0,00	0,00	—	—
	0,6210																	
Aceton	3,0184		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g		15 g	
	1,4809																	
	0,5885	rot	1,48	9,88	1,10	7,49	0,90	6,15	1,63	11,1	1,00	6,68	0,88	5,85	0,54	2,54	5,65	38,4
		gelb	1,72	11,5	1,21	8,24	0,88	6,00	1,68	11,3	1,08	7,22	0,90	5,98	0,50	2,32	6,70	45,5
Benzol	2,9899	grün	1,77	11,8	1,28	8,72	0,85	5,80	1,82	12,3	0,95	6,56	0,78	5,18	0,20	1,33	8,70	59,1
	1,4961	h.-blau	1,84	12,3	1,23	8,38	0,65	4,44	1,84	12,4	0,75	5,02	+0,55	3,66	—0,15	—1,00	10,00	68,0
	0,5880	blau	1,20	8,0	1,15	7,83	0,53	3,62	1,80	12,1	0,53	3,55	+0,35	+2,33	—0,30	—2,00	10,75	73,0
Toluol	2,9970																	
	1,5050																	
	0,6054		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g		6 g	
Xylol (meta)	2,9880	rot	0,78	12,9	0,50	8,38	0,52	8,38	0,50	8,49	0,70	11,7	0,30	4,95	0,25	4,15	2,21	38,4
	1,5055	gelb	0,94	15,55	0,55	9,22	0,56	9,03	0,54	9,17	0,74	12,4	0,30	4,95	0,23	3,83	2,51	43,7
	0,6030	grün	1,00	16,55	0,57	9,55	0,58	9,34	0,60	10,20	0,69	11,6	0,23	3,80	0,10	1,66	3,44	59,8
Furfurol	2,9928	h.-blau	1,10	18,2	0,54	9,05	0,57	9,18	0,65	11,04	0,67	11,2	0,10	1,65	—0,08	—1,33	3,70	64,4
	1,4710	blau	1,18	19,55	0,52	8,71	0,45	7,25	0,60	10,20	0,58	9,5	0,06	1,01	—0,15	—2,44	—	—
	0,5743																	

Zusatz-Tabelle.

	g		Pyridin		Tetrachl. aeth.		Nitrobenzol		Phen. ess. s. Aethyl.		Essigester		Ameisens.		Menthylal	
			α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
			90 g i. 100 ccm		90 g i. 100 ccm		15 g i. 100 ccm		15 g i. 100 ccm		15 g i. 100 ccm		15 g i. 100 ccm		15 g i. 100 ccm	
Pyridin	9,0730															
Tetrachl. aeth.	8,8872															
Nitrobenzol	1,3800															
Phenylessigs. Aeth.	1,5107	rot	16,55	18,8	+ 1,03	+ 1,13	3,60	26,1	1,88	12,45	1,28	8,64	1,30	8,53	0,65	4,35
Essigester	1,4824	gelb	19,00	21,1	+ 0,22	+ 0,25	4,25	30,8	2,20	14,55	1,37	9,25	1,40	9,18	0,58	3,89
Ameisensäure	1,5230	grün	23,10	25,6	— 1,29	— 1,57	5,30	38,4	2,43	16,10	1,45	9,78	1,54	10,11	0,40	2,60
Methylal	1,4923	h.-blau	25,45	28,2	— 3,48	— 3,92	6,08	44,0	2,53	16,75	1,32	8,91	1,50	9,85	0,00	0,00
		blau	25,80	28,6	— 4,55	— 5,13	6,62	48,0	2,57	17,00	1,26	8,50	1,40	9,18	— 0,22	— 1,47

Tabelle V.

Menthol		Aethylalk.		Methylenchl.		Benzol		Benzoes. Aethyl.		Jodbenzol		Tetrchl. aeth.		Aceton		Anilin		Benzald.		Pyridin	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
		3,00 g		3,00 g		3,00 g		3,00 g		3,00 g		3,00 g		3,00 g		3,00 g		3,00 g		3,00 g	
	rot	12,05	40,2	10,96	36,5	11,40	38,0	11,95	39,8	11,10	33,0	10,95	36,5	11,00	36,7	9,95	33,2	11,90	39,7	11,00	36,7
	gelb	14,15	47,2	12,80	42,7	13,30	44,3	14,05	46,8	13,36	44,5	13,10	43,7	13,20	44,0	11,45	38,2	13,55	45,2	12,90	43,0
	grün	18,36	61,2	16,75	55,8	17,30	57,7	18,05	60,2	17,64	58,8	16,90	56,3	17,20	57,3	15,15	50,2	18,20	60,7	17,10	57,0
	h.-blau	21,75	72,5	19,75	65,8	20,46	68,2	21,45	71,5	20,86	69,5	20,10	67,0	20,00	66,7	17,65	58,8	21,50	70,5	20,20	67,3
	blau	23,40	78,0	21,10	70,3	22,10	73,7	23,00	76,7	22,50	75,0	21,10	70,3	21,00	70,0	18,45	61,5	22,40	74,7	21,20	70,7
		1,00 g		1,00 g		1,00 g		1,00 g		1,00 g		1,00 g		1,00 g		1,00 g		1,00 g		1,00 g	
	rot	4,10	41	3,64	36,4	3,62	36,2	3,98	39,8	3,88	38,8	3,6	36	3,5	35	3,16	31,6	4,03	40,3	3,62	36,2
	gelb	4,87	48,7	4,14	41,4	4,1	41	4,64	46,4	4,35	43,5	4,22	42,2	4,09	40,9	3,64	36,4	4,56	45,6	4,25	42,5
	grün	6,25	62,5	5,40	54	5,35	53,5	6,—	60	4,65	46,5	5,52	55,2	5,12	51,2	4,85	48,5	6,25	62,5	5,6	56
	h.-blau	7,35	73,5	6,5	65	6,45	64,5	7,1	71	6,74	67,4	6,56	65,6	6,25	62,5	5,63	56,3	7,3	73	6,7	67
	blau	7,85	78,5	6,9	69	6,85	68,5	7,58	75,8	7,2	72	7,0	70	6,7	67	6,04	60,4	7,9	79	7,15	71,5

Herrn Privatdozent Dr. Großmann, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, und der mir stets mit seinem Rat zur Seite stand, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Auch Herrn Prof. Dr. Herzfeld, dem Leiter des Instituts für Zuckerindustrie, sowie Herrn Prof. Dr. Ehrlich, dem derzeitigen Assistenten, die ebenfalls stets bereit waren, mich mit ihrer Erfahrung zu unterstützen, spreche ich an dieser Stelle nochmals meinen Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Franz Rothgießer, mosaischer Konfession, wurde am 8. Juli 1886 zu Hamburg als Sohn des (im Februar des Jahres 1909 verstorbenen) Kaufmanns Alfred Rothgießer geboren. Im Jahre 1906 bestand ich an dem Realgymnasium zu Hamburg die Maturitätsprüfung.

Vom Oktober 1906 an studierte ich an der Berliner Universität Chemie. Meine Lehrer waren die Herren Professoren: E. Fischer, Rubens, Lehman-Filhés, Schwarz, Warburg, Nernst, Klein, Gabriel. Landau, Lampe, Stock, Neuberg, Wahnschaffe, Grunmach, Riehl, Witt, Großmann.

Den praktischen Teil der Dissertationsarbeit fertigte ich während des Wintersemesters 1908/09 und des Sommersemesters 1909 am hiesigen Institut für Zuckerindustrie an.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 3. Februar 1910.